

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В УГЛЕКИСЛОТНОМ ЭКСТРАКТЕ ХВОИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

О.В.Корякова, В.В.Саттарова, С.А.Ковязина\*, А.А.Пупышев\*\*, В.Г.Ратнер, К.И.Пашкевич

Институт органического синтеза УрО РАН

620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20

cec@ios.uran.ru

\*Институт химии твёрдого тела УрО РАН

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

\*\*Уральский государственный технический университет-УПИ

620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 19 декабря 2001 г.

Предложена методика количественного определения в широком диапазоне концентраций растительного масла в  $\text{CO}_2$ -экстракте хвои пихты сибирской с использованием ИК-спектроскопии. Изучено влияние параметров прибора и условий съёмки на чувствительность определения. Методику можно использовать для контроля качества пихтового экстракта.

THE IR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF CONTENT OF VEGETABLE OIL IN AN EXTRACT OF AN ABIES SIBIRICA

O.B.Koryakova, V.V.Sattarova, S.A.Kovyazina, A.A.Pupyshev, V.G.Ratner, K.I.Pashkevitch

The technique of quantitative determination in a wide range of concentrations of vegetable oil in an  $\text{CO}_2$ -extract of an Abies Sibirica using IR spectroscopy is offered. Influencing parameters of the device and conditions of spectra obtaining on sensitivity of definition is studied. The method can be used for quality control of  $\text{CO}_2$ -extract of an Abies Sibirica.

**Корякова Ольга Васильевна** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия органических, неорганических и координационных соединений.

Автор более 120 публикаций.

**Саттарова Валерия Викторовна** – младший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: качественный и количественный анализ биологически активных соединений, химия композиций для трансдермального транспорта БАВ.

Автор 13 опубликованных работ.

**Ковязина Светлана Александровна** – аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия, кристаллохимия.

**Пупышев Александр Алексеевич** – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета – УПИ.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термодинамических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 220 печатных работ.

**Ратнер Виталий Георгиевич** – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений, химия композиций для трансдермального транспорта биологически активных соединений.

Автор более 50 публикаций.

**Пашкевич Казимир Иосифович** – заведующий лабораторией химии элементоорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений.

Автор более 500 публикаций.



Благодаря уникальным свойствам, углекислотные экстракты растительного сырья находят всё большее применение в косметике, пищевой промышленности и медицине. Это обусловлено тем, что при сверхкритических параметрах углекислый газ приобретает свойства универсального растворителя органических соединений. Это позволяет извлекать из растений весь комплекс биологически активных веществ (БАВ) в максимально интактном виде. Важным преимуществом является экологическая чистота этих экстрактов, так как при обычных условиях углекислый газ полностью улетучивается из раствора [1].

Среди  $\text{CO}_2$ -экстрактов заслуженной популярностью пользуется экстракт хвои пихты сибирской [2, 3]. В связи с увеличивающимся его потреблением возникает проблема входного контроля качества поступающего сырья. Наиболее простым и дешёвым способом подделки экстракта является разбавление растительным маслом. Кроме того, особенностью технологии  $\text{CO}_2$ -экстракции является использование модификатора, в качестве которого выступает растительное масло, в связи с чем также возможно его присутствие в образце. Созданные на основе  $\text{CO}_2$ -экстракта пихты сибирской продукты (например, гели, кремы, лосьоны) при наличии примесного соединения растительного масла ухудшают свои характеристики. Визуально и органолептически отличить истинный экстракт от некачественного практически невозможно. В связи с этим возникла потребность разработки методики экспрессного определения примесного соединения растительного масла в  $\text{CO}_2$ -экстракте пихты сибирской (ЭПС).

Известно, что  $\text{CO}_2$ -экстракт древесной зелени пихты сибирской состоит из легкокипящей фракции (смесь моно-, ди- и сесквитерпеновых углеводородов и их кислородсодержащих производных - в настоящее время идентифицировано 35 компонентов) и высококипящей фракции (жирные и смоляные кислоты и спирты) [4].

Основной группой соединений, входящих в состав растительного масла, являются триглицериды жирных кислот [5].

При сравнении ИК-спектров ЭПС и растительного масла (рис. 1 и 2) видны явные различия основных характеристических частот, связанные с присутствием карбоновых кислот ( $1720$ ,  $1230$ ,  $860 \text{ см}^{-1}$ ), терпеновых соединений ( $1360$ ,  $1340$ ,  $1010 \text{ см}^{-1}$ ) в ЭПС и триглицеридов ( $1740$ ,  $1150$ ,  $710 \text{ см}^{-1}$ ) в растительном масле. При суперпозиции спектров присутствие растительного масла в ЭПС можно определить только по увеличению

интенсивности полосы  $1140 \text{ см}^{-1}$  и появлению полосы  $710 \text{ см}^{-1}$ .

Однако, несмотря на явные различия в спектрах ЭПС и растительного масла, для аналитического контроля за количеством примеси растительного масла в ЭПС подходит только полоса  $710 \text{ см}^{-1}$ . В спектре ЭПС в качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса  $860 \text{ см}^{-1}$ , т.к. это единственная полоса в данной области спектра, которая не перекрывается полосами растительного масла и близка по интенсивности к аналитической полосе растительного масла.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для разработки методики использовались  $\text{CO}_2$ -экстракт пихты сибирской, полученный непосредственно с производящего его комбината ООО "Роста" (г.Железногорск) (ТУ 10-048549-111-93), и рафинированное растительное масло. Исследовались ещё ряд образцов различных ЭПС, приобретённых у разных поставщиков. ИК спектры исходных веществ приведены на рис. 1 и 2.

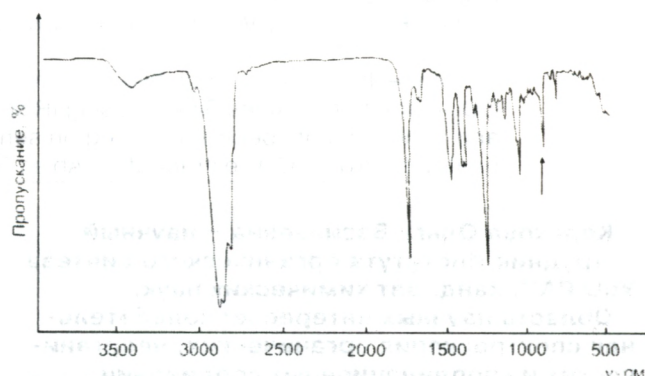


Рис.1. ИК спектр  $\text{CO}_2$ -экстракта древесной зелени пихты сибирской (стрелкой указана полоса  $860 \text{ см}^{-1}$ )

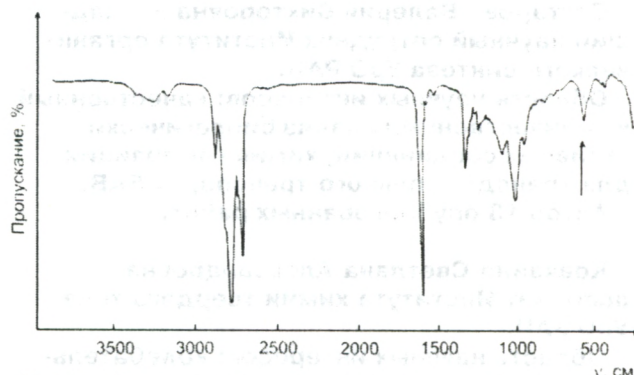


Рис.2. ИК спектр растительного масла (стрелкой указана полоса  $710 \text{ см}^{-1}$ )

ИК-спектры измерены в области  $4000$ - $400 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Specord M-80. Образцы готовили по стандартной методике в слое между окнами КВг. Толщина слоя фиксировалась тол-



щиной прокладки. Волновые числа определяли с точностью до  $0.1 \text{ см}^{-1}$ .

Подбор оптимальных условий съёмки спектра, которые бы обеспечили максимальную чувствительность определений, проводили с использованием метода многофакторного математического планирования эксперимента [6]. В качестве параметра оптимизации была взята чувствительность измерения, выраженная как

$$\frac{I_p}{I_n}$$

где  $I_p$  - интенсивность аналитической полосы ( $710 \text{ см}^{-1}$ ) растительного масла,  $I_n$  - интенсивность полосы сравнения ( $860 \text{ см}^{-1}$ ) пихтового экстракта. Для предварительного эксперимента использовалась смесь с 10 % мас. растительного масла в ЭПС. В качестве факторов, влияющих на относительную интенсивность полос пихтового экстракта и растительного масла, на основании предварительных экспериментов были выбраны толщина слоя пробы, время интегрирования сигнала, ширина щели прибора. В экспериментах была реализована матрица  $2^{3-1}$ .

ИК-спектры записывали в области  $950-650 \text{ см}^{-1}$  и определяли оптические плотности полос  $860 (I_n)$  и  $710 \text{ см}^{-1} (I_p)$ . При измерениях был использован метод базисной линии, проводимой к крыльям аналитической полосы [7]. Отношения оптических плотностей рассчитывали с учётом уровня поглощения фона  $I_{n,ф}$  (в спектре ЭПС для области вблизи  $710 \text{ см}^{-1}$ ) и  $I_{p,ф}$  (в спектре растительного масла для области вблизи  $860 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрах чистых ЭПС и растительного масла соответственно.

В результате обработки результатов многофакторного эксперимента и опытов крутого восхождения по поверхности отклика в качестве оптимальных условий измерений выбраны толщина слоя  $0.02 \text{ мм}$ , ширина щели  $8 \text{ мм}$ , время интегрирования  $5 \text{ сек}$ .

Для получения градуировочной характеристики были составлены взвешиванием 11 смесей с различным содержанием растительного масла (рис. 3). Каждую смесь готовили в 3-5 экземплярах (параллелях) и снимали по два ИК-спектра каждой параллели.

По результатам измерений были найдены значения  $S_i = \frac{I_{ni} - I_{n,ф}}{I_{pi} - I_{p,ф}}$  и  $\bar{S} = \sum_{i=1}^n S_i / n$ , построен градуировочный график в координатах  $\bar{S} = f\left(\frac{C_p}{C_n}\right)$  (рис. 3). Здесь  $n$  - число смесей для градуирова-

ния одинакового состава;  $I_{ni}$  и  $I_{pi}$  - интенсивности полос поглощения ЭПС и растительного масла для  $i$ -той смеси;  $\bar{I}_{n,ф}$  и  $\bar{I}_{p,ф}$  - усреднённые по 5 параллельным измерениям интенсивности фонового поглощения для ЭПС и растительного масла соответственно;  $C_p$  и  $C_n$  - концентрации растительного масла и пихтового экстракта в смеси.

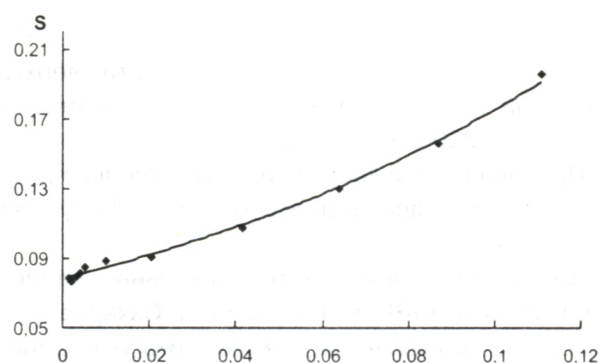


Рис.3. Градуировочная зависимость  $C_p/C_n$

Из рис.3 видно, что градуировочная зависимость нелинейна даже при использовании относительных координат  $\frac{C_p}{C_n}$ . Методика позволяет проводить определения от 0.5 % до 10 % и выше растительного масла в пихтовом экстракте с относительным стандартным отклонением 10 %.

С использованием разработанной методики были проанализированы образцы  $\text{CO}_2$ -экстрактов хвои пихты сибирской, полученные от разных производителей. ИК-спектры анализируемой области приведены на рис.4. результаты анализа смотри в таблице.

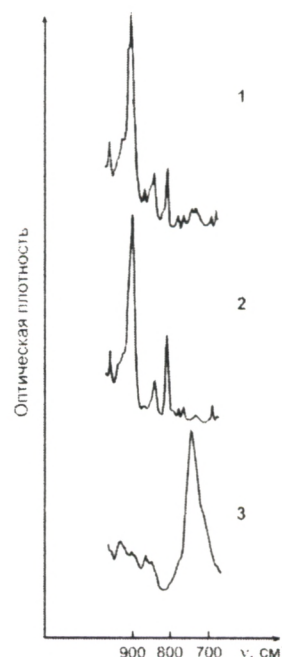


Рис.4. ИК-спектры анализируемой области ЭПС: 1- партия 1, 2 - партия 2, 3 - партия 3

Содержание растительного масла в ЭПС разных поставщиков

Партия ЭПС	Содержание растительного масла, % мас.
Партия 1 (Красноярск)	< 0,5
Партия 2 (Томск)	<< 0,5
Партия 3 (Ростов-на-Дону)	81

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лепешков А., Водяник А. Возможности сверхкритической жидкостной экстракции // Косметика и медицина. 2000. № 2. С. 51-53.
2. Производство и анализ пихтового масла. Красноярск: Институт леса и древесины им. В.Н.Сукачёва, 1977. 109 с.
3. Солнцезащитные и антирадикальные свойства растительных БАВ / С. Панюшин, Б. Сахаров, С. Чубатова, О. Большакова // Косметика и медицина. 1999. № 5-6. С. 56-61.
4. Ушанова В.М., Степень Р.А., Репях С.М. Переработка древесных отходов хвойных деревьев // Химия растительного сырья. 1998. № 2. С. 17-23.
5. Растительные масла: состав и свойства // Липидный барьер кожи и косметические средства. М.: Косметика и медицина, 1998. С. 150-159.
6. Деффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 270 с.
7. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 286 с.

\* \* \* \* \*